

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

#4  
SDSC01  
R. Talbot



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 9月 5日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-268518

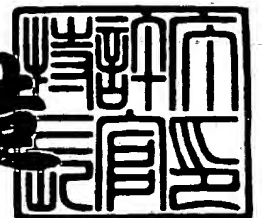
出 願 人  
Applicant (s):

富士ゼロックス株式会社

2001年 3月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3016092

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE00-00789

【提出日】 平成12年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/01

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい  
                         富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 酒巻 元彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい  
                         富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 町田 義則

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい  
                         富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 重廣 清

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい  
                         富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 山口 善郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい  
                         富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 松永 健

【特許出願人】

    【識別番号】 000005496

    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向して配置され、少なくとも一方が光を透過する一对の基板と、前記一对の基板に挟まれたスペーサーと、前記一对の基板と前記スペーサーとの間に形成された内部空間内に封入された色及び電気特性の異なる 2 種類の粒子とを備え、前記内部空間が密閉されたことを特徴とする表示素子。

【請求項 2】 前記スペーサーは前記一对の基板の一方上に形成され、かつ樹脂で他方の基板に固定された請求項 1 記載の表示素子。

【請求項 3】 前記スペーサーの外側の面と前記一对の基板とにより形成される空間に樹脂が充填されたことを特徴とする請求項 1 記載の表示素子。

【請求項 4】 前記スペーサーの外側の面と前記一对の基板とにより形成される空間に弾性部材が押し込められたことを特徴とする請求項 1 記載の表示素子。

【請求項 5】 前記スペーサーは前記一对の基板の一方上に形成され、前記スペーサーの他方の基板側の端部と前記他方の基板との間に弾性部材が挟み込まれたことを特徴とする請求項 1 記載の表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は表示素子に係り、さらに詳細には内部に 2 種類の粒子を含む表示素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来、電氣的な力を利用して表示素子に所望の画像を表示する電子ペーパー技術が知られている。このような電子ペーパー技術には、大別して、電気泳動、サーマルリライタブル技術、液晶及びエレクトロクロミー等を利用したもの等のように、液体の表示要素、もしくは固体の表示要素が分散された液体を対向する基板の間に封入した構成のものと、支持基体上に電極及び誘電体層を順に積層した

一対の基板の間に、表示要素としての色の異なる導電性粒子と絶縁性粒子を封入した構成とがある。このうち、後者の表示媒体では、基板間に加える電界により、導電性粒子と摩擦帯電した粒子の一方が一対の基板の一方に、他方が他方の基板にそれぞれ移動し、両粒子の色のコントラストにより画像が形成される。この画像は、基板間に電界を印加するのを停止したときでも、保持される。また、加える電界の切り替えにより、画像の形成を繰り返すことができる。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、2種類の粒子を利用するこのような表示素子では、2種類の粒子同士の摩擦帯電を利用しており、湿度変化によって粒子の帯電性が変化したり、基板と粒子との付着力が変化するため、安定した表示特性が得られない。また、基板に設けられた電極が湿度によって劣化する。

#### 【0004】

本発明は上記の問題点に鑑みてな考案されたものであって、安定した表示特性が得られる、2種類の粒子を利用する表示素子を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、対向して配置され、少なくとも一方が光を透過する一対の基板と、前記一対の基板に挟まれたスペーサーと、前記一対の基板と前記スペーサーとの間に形成された内部空間内に封入された色及び電気特性の異なる2種類の粒子とを備え、前記内部空間が密閉されたことを特徴とする表示素子を提供する。

#### 【0006】

表示要素として2種類の粒子を使用する場合、その帯電性は湿度による影響を受け、低湿度環境下ではチャージアップが生じ、高湿度環境下では電荷の逃げが生じる。また、基板内部の湿度が高くなると、粒子同士、及び粒子と基板内側面との付着力が増大して、電界を加えても粒子が移動し難くなる。

#### 【0007】

しかし、本発明では、一対の基板とスペーサーとにより形成される内部空間が密閉されているため、この内部空間に封入された粒子の電気特性は外部湿度の影響

響を受けず、常に一定の表示特性が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明の表示素子は、対向して配置され、少なくとも一方が光を透過する一对の基板と、前記一对の基板に挟まれたスペーサーと、前記一对の基板と前記スペーサーとの間に形成された内部空間内に封入された色及び電気特性の異なる2種類の粒子とを備える。

【0010】

基板は、支持基体、電極、及び誘電体膜から構成することができる。支持基体としては、ガラスや、プラスチック、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、電極には、インジウム、スズ、カドミウム、アンチモン等の酸化物、ITO等の複合酸化物、金、銀、銅、ニッケル等の金属、ポリピロールやポリチオフェン等の有機導電性材料等を使用することができる。これらは単層膜、混合膜あるいは複合膜として使用でき、蒸着法、スパッタリング法、塗布法等で形成できる。また、その厚さは、蒸着法、スパッタリング法によれば、通常100～2000オングストロームである。電極は、従来の液晶表示素子あるいはプリント基板のエッチング等従来公知の手段により、所望のパターン、例えば、マトリックス状に形成することができる。誘電体膜としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、エポキシ、ポリイソシアネート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリブタジエン、ポリメチルメタクリレート、共重合ナイロン、紫外線硬化アクリル樹脂、非晶質テフロン等を用いることができる。誘電体膜は、粒子の帯電特性や流動性に影響を及ぼすことがあるので、粒子の組成等に応じて適宜選択する。基板の一方は光を透過する必要があるので、上記各材料のうち透明のものを使用することが好ましい。

【0011】

なお、本発明では、基板との密着性向上のために、アンカーコート剤を使用し

てもよい。アンカーコート剤としては、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエチレンイミン、アモルファスポリエステル、親水性ポリエステル、イオン高分子錯体、アルキルチタネート樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用しても、組み合わせて使用してもよい。また、これらの共重合体も使用することができる。

#### 【0012】

スペーサは絶縁性の材料で形成され、具体的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、光硬化樹脂、ゴム等で形成することができる。これらの中では、光重合性層、支持層、及び必要に応じて保護層からなるドライフィルムレジスト等の電子線硬化樹脂、光硬化樹脂が好適に使用でき、これにより任意の高さ及び形状の高精度のスペーサを作成できる。ドライフィルムレジストの現像には、アルカリ溶液を利用する場合と溶剤を利用する場合が知られ、本発明においてはどちらも使用することができる。フィルムの厚さは一般に50～300 $\mu$ mである。

#### 【0013】

本発明で使用する色、及び体積抵抗率や帯電極性等の電気特性の異なる2種類の粒子としては、導電性粒子と絶縁性粒子との組み合わせ、正に帯電する絶縁性粒子と負に帯電する絶縁性粒子との組み合わせ等が挙げられる。

#### 【0014】

導電性粒子としては、カーボンブラック、ニッケル、銀、金、すず等の金属粒子、フェライト、ITO、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモンドープ酸化すず等の導電性の金属酸化物粒子、絶縁性粒子の表面に金属や導電性金属酸化物を被覆したもの、カーボンブラックや金属粒子や導電性金属酸化物を熱可塑性又は熱硬化性樹脂中に含有する粒子等が挙げられる。

#### 【0015】

また、絶縁性粒子としては、ガラスビーズ、アルミナ、酸化チタン等の絶縁性の金属酸化物粒子等、熱可塑性若しくは熱硬化性樹脂粒子、これらの樹脂粒子の表面に着色剤を固定したもの、熱可塑性若しくは熱硬化性樹脂中に絶縁性の着色剤を含有する粒子等が挙げられる。

#### 【0016】



粒子の製造に使用される熱可塑性樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体あるいは共重合体を例示することができる。また、粒子の製造に使用される熱硬化性樹脂としては、ジビニルベンゼンを主成分とする架橋共重合体や架橋ポリメチルメタクリレート等の架橋樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等を挙げることができる。

#### 【0017】

着色剤としては、有機若しくは無機の顔料や、油溶性染料等を使用することができ、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、フタロシアニン銅系シアン色材、アゾ系イエロー色材、アゾ系マゼンタ色材、キナクリドン系マゼンタ色材、レッド色材、グリーン色材、ブルー色材等の公知の着色剤を挙げることができる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、

C. I. ピグメント・レッド57 : 1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ブルー15 : 1、C. I. ピグメント・ブルー15 : 3、等を代表的なものとして例示することができる。また、空気を内包した多孔質のスポンジ状粒子や中空粒子は白色粒子として使用できる。これらは2種類の粒子の色調が異なるように選択される。

#### 【0018】

粒子の形状は特に限定されないが、真球である場合には、粒子間の接触はほぼ点接触となり、また粒子と基板内側表面との接触もほぼ点接触であり、粒子間および粒子と基板内側表面との van der Waals 力に基づく付着力が小さい。従って、基板の内側に誘電体膜があっても電界により帯電粒子が基板内を円滑に移動できる。球状の粒子を形成するには、懸濁重合、乳化重合、分散重合等が使用できる。

#### 【0019】

粒子の一次粒子は、一般的には、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるが、これに限定されない。高いコントラストを得るには、2種類の粒子の粒子径をほぼ同じにすることが好ましい。このようにすると、大きい粒子が小さい粒子に囲まれ、大きい粒子本来の色濃度が低下するという事態が回避される。

#### 【0020】

絶縁性粒子の表面には、必要に応じて、外添剤を付着させてもよい。外添剤の色は、粒子の色に影響を与えないように、白か透明であることが好ましい。

#### 【0021】

外添剤としては、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、アルミナのような金属酸化物等の無機微粒子が用いられる。微粒子の帯電性、流動性、及び環境依存性等を調整するために、これらをカップリング剤やシリコンオイルで表面処理することができる。

#### 【0022】

カップリング剤には、アミノシラン系カップリング剤、アミノチタン系カップリング剤、ニトリル系カップリング剤等の正帯電性のものと、窒素原子を含まな

い（窒素以外の原子で構成される）シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤等の負帯電性のものがある。同様に、シリコーンオイルには、アミノ変性シリコーンオイル等の正帯電性のものと、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスルホン変性シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等の負帯電性のものが挙げられる。これらは外添剤の所望の抵抗に応じて選択される。

#### 【0023】

このような外添剤の中では、よく知られている疎水性シリカや疎水性酸化チタンが好ましく、特に特開平10-3177記載の $\text{TiO}(\text{OH})_2$ と、シランカップリング剤のようなシラン化合物との反応で得られるチタン化合物が好適である。シラン化合物としてはクロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。このチタン化合物は、湿式工程の中で作製される $\text{TiO}(\text{OH})_2$ にシラン化合物あるいはシリコーンオイルを反応、乾燥させて作製される。数百度という焼成工程を通らないため、 $\text{Ti}$ 同士の強い結合が形成されず、凝集が全くなく、微粒子はほぼ一次粒子の状態である。さらに、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ にシラン化合物あるいはシリコーンオイルを直接反応させるため、シラン化合物やシリコーンオイルの処理量を多くすることができて、シラン化合物の処理量等を調整することにより帯電特性を制御でき、且つ付与できる帯電能も従来の酸化チタンのそれより顕著に改善することができる。

#### 【0024】

外添剤の一次粒子は、一般的には5～100nmであり、好ましくは10～50nmであるが、これに限定されない。

#### 【0025】

外添剤と粒子の配合比は粒子の粒径と外添剤の粒径の兼ね合いから適宜調整される。外添剤の添加量が多すぎると粒子表面から該外添剤の一部が遊離し、これが他方の粒子の表面に付着して、所望の帯電特性が得られなくなる。一般的には

、外添剤の量は、粒子 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ~ 3 重量部、より好ましくは 0. 0 5 ~ 1 重量部である。

#### 【0 0 2 6】

2 種類の絶縁性粒子を使用する場合、所望の帯電特性が得られるように、組み合わせる粒子の組成、粒子の混合比率、外添剤の有無、外添剤の組成等を選択する。

#### 【0 0 2 7】

コントラストは、2 種類の粒子の粒子径に依存する他、これらの粒子の混合比にも依存する。高いコントラストを得るには、2 種類の粒子の表面積が同じくらいになるように混合比率を決定することが望ましい。このような比率から大きくずれると比率の多い粒子の色が強調される。但し、2 種類の粒子の色調を同系色の濃い色調と淡い色調にする場合や、2 種類の粒子が混合して作り出す色を画像に利用する場合はこの限りではない。

#### 【0 0 2 8】

本発明では、以上の 2 種類の粒子は、前記一对の基板と前記スペーサーにより形成される内部空間に封入され、さらにこの内部空間は密閉される。密閉の方法としては、スペーサーを一对の基板の一方上に形成し、かつ樹脂で他方の基板に固定する方法、スペーサーの外側の面と一对の基板とにより形成される空間に樹脂を充填する方法、スペーサーの外側の面と一对の基板とにより形成される空間に弾性部材を押し込める方法、スペーサーを一对の基板の一方上に形成し、このスペーサーの他方の基板側の端部とこの他方の基板との間に弾性部材を挟み込む方法等が挙げられる。

#### 【0 0 2 9】

スペーサーを基板上に形成するには、支持基体上の電極上にドライレジストフィルムをホットラミネーター等を用いて熱圧着した後、ドライレジストフィルム上にマスクパターンを重ね、次いで露光し、フィルムの支持層を剥離し、現像液で現像する方法が使用できる。この方法は、スペーサーが所望の厚さになるまで繰り返してもよい。スペーサー形成後、電極上のスペーサーが形成された部分以外の部分に誘電体膜を形成する。

## 【0030】

密閉に使用する樹脂としては、耐湿性の樹脂が好ましく、具体的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂（例えば、紫外線硬化樹脂）、及び光硬化樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用しても、組み合わせて使用してもよい。また、2種類以上の同種の樹脂（例えば、熱可塑性樹脂同士）を使用してもよい。

## 【0031】

熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル樹脂、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール、変性エポキシ樹脂、アモルファスポリエステルおよびこれらの共重合体や混合物が挙げられる。これらの中でも、アクリロニトリル成分、ビニルアルコール成分、ビニルブチラール成分、セルロース系成分、アラミド成分、ハロゲン化ビニリデン成分の内、少なくとも1成分を60モル%以上含有する重合体及びこれらの混合物等が好ましい。

## 【0032】

アクリロニトリルをモノマーとする重合体としては、ポリアクリロニトリルやアクリロニトリル-ブタジエンコポリマー等が挙げられる。ビニルアルコールをモノマーとする重合体としては、ポリビニルアルコール等が挙げられる。ビニルブチラールをモノマーとする重合体としては、ポリビニルブチラール等が挙げられる。ポリビニルブチラールはエポキシ樹脂と併用してもよい。ハロゲン化ビニリデンをモノマーとする重合体としては、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）、PVDC-VC（塩化ビニル）共重合体、PVDC-アクリロニトリル共重合体、PVDC-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデンと共重合可能な数種のモノマーを含む多元共重合体、PTFE等が挙げられる。

## 【0033】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、マレイン酸樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等のポリ

エステル樹脂；ポリウレタン；ポリイミド；メラミン樹脂；ユリヤ樹脂；アクリル樹脂；珪素樹脂；アルキッド樹脂；フェノール樹脂；キシレン樹脂；シリコーン樹脂；フェノキシエーテル系架橋樹脂；及びこれらの共重合体や混合物が挙げられる。

## 【0034】

電子線硬化樹脂としては、エポキシアクリレート等のエポキシ樹脂、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、多官能性アクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、不飽和ポリエステル／スチレン、ポリエン／チオール、ポリスチリルメタクリレート、UV硬化ラッカー及びこれらのオリゴマー、共重合体、混合物が好ましく用いられる。

## 【0035】

光硬化樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

## 【0036】

電子線硬化樹脂、光硬化樹脂の中では、エポキシ樹脂が好適に使用される。エポキシ樹脂は、1種類の成分のみで硬化する1液性のものと2種類の成分の混合により硬化する2液性のいずれでもよく、2液性の場合、2種類の接着剤成分を混練した後、 $5.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  (400 mmHg) 以下の真空度で15分乃至30分脱気して気泡を取り除く必要がある。

## 【0037】

これらの樹脂は、スクリーン印刷もしくはディスペンサによって、スぺーサー上や、スぺーサーと基板との間に供給することができる。

## 【0038】

さらに、本発明は、スぺーサや密閉に使用する樹脂に、重合開始剤連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤等を適宜添加することができる。

## 【0039】

本発明で使用される弾性部材は、オーリング等のシーリング部材であり、その材料としては、ブチルゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ネオプレンゴム

、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム（バイトン）等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0040】

弾性部材を使用する場合には、一对の基板を固定するための固定手段を使用する。固定手段としては、ボルトとナットの組み合わせ、クランプ、クリップ、基板固定用の枠等が挙げられる。

#### 【0041】

図1～8は本発明の第1から第4実施の形態に係る表示素子を示している。図1に示されるように、第1の実施の形態の表示素子10は、対向して配置された一对の基板12、14と、基板14上に形成されたスペーサー16と、スペーサー16の基板12側の端部を基板12に固定する樹脂22と、基板12、14とスペーサー16との間の内部空間に封入された色及び電気特性の異なる第1及び第2の粒子18、20とを備える。基板12は、透明支持基体12Aと、その上に形成された透明電極12Bと、透明電極12B上に形成された誘電体膜12Cから構成され、光透過性である。また、基板14は、支持基体14Aと、その上に形成された電極14Bと、電極14B上に形成された誘電体膜14Cから構成される。透明電極12Bと電極14Bは電圧印加手段24に接続され、また電極14Bは接地される。

#### 【0042】

スペーサー16は基板14の周縁部に沿って形成されており、図2に示されるように、樹脂22はスペーサー16の基板12側の面の全面を覆っており、これにより基板12、14とスペーサー16により形成される内部空間が密閉される。

#### 【0043】

この表示素子10は、基板12を準備し、支持基体14A上に電極14Bを形成した後、電極14B上にドライフィルムを用いてスペーサー16を形成し、電極14Bのスペーサー16を形成した部分以外の部分上に誘電体膜14Cを形成し、スペーサー16と基板14とで形成された空間に第1及び第2の粒子18、20を入れ、スペーサー16上に樹脂22を塗布し、次いで基板12をスペーサ

ー 16 上に配置し、樹脂 22 を固化又は硬化させることにより製造できる。

【0044】

図 3、4 は第 2 の実施の形態の表示素子 30 を示す。なお、第 1 の実施の形態の表示素子 10 と同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。この表示素子 30 は、基板 14 の周縁部の内側に基板 14 と相似形で内部が開口したスペーサー 32 と、基板 12、14 とスペーサー 32 の外面とで形成された空間に充填された樹脂 34 とを備える。

【0045】

この表示素子 30 は、基板 12 を準備し、支持基体 14 A 上に電極 14 B を形成した後、電極 14 B 上にドライフィルムを用いてスペーサー 32 を形成し、電極 14 B のスペーサー 32 を形成した部分以外の部分上に誘電体膜 14 C を形成し、スペーサー 32 と基板 14 とで形成された空間に第 1 及び第 2 の粒子 18、20 を入れ、スペーサー 32 上に基板 12 を配置してこれらをクランプ又はクリップにより固定した後、スペーサー 32 の外側面と基板 12、14 とで形成される空間に樹脂 34 を充填し、次いで樹脂 34 を固化又は硬化させることにより製造できる。

【0046】

図 5、6 は第 3 の実施の形態の表示素子 40 を示す。なお、第 1 の実施の形態の表示素子 10 及び第 2 の実施の形態の表示素子 30 と同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。この表示素子 40 では、スペーサー 32 の外側面と基板 12、14 とで形成される空間にリング状弾性部材 42 が押し込められており、基板 12、14 は、リング状弾性部材 42 を押圧するようにボルト 44 とナット 46 により固定される。

【0047】

この表示素子 40 は、基板 12 を準備し、支持基体 14 A 上に電極 14 B を形成した後、電極 14 B 上にドライフィルムを用いてスペーサー 32 を形成し、電極 14 B のスペーサー 32 を形成した部分以外の部分上に誘電体膜 14 C を形成し、スペーサー 32 と基板 14 とで形成された空間に第 1 及び第 2 の粒子 18、20 を入れ、スペーサー 32 の外側にリング状弾性部材 42 を配置し、スペーサ



ー32上に基板12を配置して、基板12、14の角をボルト44及びナット46で固定することにより製造できる。リング状弾性部材42は、ボルト44とナット46により固定された基板12、14で押圧されることにより変形し、基板12、14とスペーサー32とで形成された内部空間を密閉する。

#### 【0048】

図7、8は第4の実施の形態の表示素子50を示す。なお、第1の実施の形態の表示素子10、第2の実施の形態の表示素子30及び第3の実施の形態の表示素子40と同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。この表示素子50では、スペーサー32の基板12側端部と基板12との間にリング状弾性部材52が挟み込まれており、基板12、14は、リング状弾性部材52を押圧するようにボルト44とナット46により固定される。

#### 【0049】

この表示素子50は、基板12を準備し、支持基体14A上に電極14Bを形成した後、電極14B上にドライフィルムを用いてスペーサー32を形成し、電極14Bのスペーサー32を形成した部分以外の部分上に誘電体膜14Cを形成し、スペーサー32と基板14とで形成された空間に第1及び第2の粒子18、20を入れ、スペーサー32上にリング状弾性部材52を配置し、リング状弾性部材52上に基板12を配置して、基板12、14の角をボルト44及びナット46で固定することにより製造できる。リング状弾性部材52は、基板12とスペーサー32で押圧されることにより変形し、基板12、14とスペーサー32とで形成された内部空間を密閉する。

#### 【0050】

以上の表示素子は、画像の保存及び書換えが可能な掲示板、回覧版、電子黒板、広告、看板、点滅標識、電子ペーパー、電子新聞、電子書籍、及び複写機・プリンタと共用できるドキュメントシート等に使用することができる。

#### 【0051】

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。なお、特にことわりのない限り部は重量部を示す。

## (実施例1)

イルメナイトを硫酸に溶解させた後、鉄分を分離し、得られた $\text{TiOSO}_4$ に水を加えて加水分解して $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を生成させた。次いで、上記手法で調整された、水 $500\text{ cm}^3$ 中に分散された $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 100部を室温で攪拌しながら、これにイソプロピルトリメトキシシラン50部を滴下した。次いで、得られた混合液中の微粒子をろ過し、水による洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソプロピルトリメトキシシランで表面処理されたチタン化合物を $150^\circ\text{C}$ で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎して、平均粒子径 $30\text{ nm}$ の外添剤を得た。

## 【0052】

上記の外添剤0.4重量部を、酸化チタン含有架橋ポリメチルメタクリレート  
の球状粒子（積水化成品工業（株）製、テクポリマーMBX-20-ホワイト）  
を分級することにより得た体積平均粒径が $20\text{ }\mu\text{ m}$ の粒子100重量部に加え、  
攪拌して第1粒子を得た。

## 【0053】

また、第2粒子として、カーボン含有架橋ポリメチルメタクリレートの球状粒子（積水化成品工業（株）製、テクポリマーMBX-20-ブラック）を分級することにより得た体積平均粒径が $20\text{ }\mu\text{ m}$ の粒子を使用した。

## 【0054】

厚さ $2\text{ mm}$ の矩形の透明ガラス支持基体上にITOをスパッタリングして電極を形成し、さらに、その上に、モノクロロベンゼン45重量部にポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、PC-Z）5重量部を溶解した溶液をディップコートし、乾燥して厚さ $5\text{ }\mu\text{ m}$ の誘電体膜を形成し、第1基板を作成した。

## 【0055】

また、厚さ $5\text{ mm}$ の矩形のエポキシ支持基体の一方の面に銅電極を張り合わせた。この電極上にドライレジストフィルム（日立化成社製、フォテックH-9050、感光層 $50\text{ }\mu\text{ m}$ ）をロール温度 $110^\circ\text{C}$ のホットラミネーターを用いて熱圧着した。このドライレジストフィルム上に、中央部に矩形の開口を有する、支持基体と同じサイズの矩形のマスクを重ね、超高圧水銀灯により照射エネルギー

が  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  となるように露光した。次いで、ドライレジストフィルムの支持層を剥離した後、水酸化ナトリウム溶液でこのフィルムを現像し、未露光部を除去した。この操作を6回繰り返す、高さ  $300 \mu\text{m}$ 、幅  $200 \mu\text{m}$  の均一なスペーサーを形成した。次いで、銅電極上の、スペーサーを形成した部分以外の部分に、モノクロロベンゼン45重量部にポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、PC-Z）5重量部を溶解した溶液をディップコートし、乾燥して厚さ  $5 \mu\text{m}$  の誘電体膜を形成し、第2基板を作成した。

## 【0056】

前記第1粒子と第2粒子を重量比2対1の割合で混合し、得られた混合粒子をスペーサーの開口部に  $6.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$  の割合でスクリーンを通して振り落とし、スペーサーの上面に付着した粒子をシリコンゴム製ブレードで取り除いた。

## 【0057】

次に、2液性エポキシ樹脂（チバガイギー社製、アラルダイト）の2成分を混練し、 $5.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  で5分間脱気した後、混合物をスペーサー上に塗布し、誘電体がスペーサーと対向するように第1基板をスペーサー上に載置し、混合物を硬化させ、表示素子を作成した。

## （実施例2）

中央部に矩形の開口を有する、第2基板より小さい矩形のマスクを使用した以外は実施例1と同様にして、第1基板、第2基板、スペーサー、及び混合粒子を作成し、この混合粒子をスペーサーの開口部に  $6.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$  の割合でスクリーンを通して振り落とし、スペーサーの上面に付着した粒子をシリコンゴム製ブレードで取り除いた。

## 【0058】

次に、第1基板を、誘電体がスペーサーと対向するようにスペーサー上に載置し、第1及び第2基板をクランプにより固定した。次いで、2液性エポキシ樹脂（チバガイギー社製、アラルダイト）の2成分を混練し、 $5.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  で5分間脱気した後、ディスペンサを使用して混合物を、スペーサーの外側面と第1及び第2基板とにより形成される空間に注入し、硬化させ、表示素子を作成

した。

(実施例 3)

実施例 2 と同様に、第 1 基板、第 2 基板、及びスペーサーを形成した後、実施例 1 で使用した混合粒子をスペーサーの開口部に  $6.7 \text{ mg/cm}^2$  の割合でスクリーンを通して振るい落とし、スペーサーの上面に付着した粒子をシリコーンゴム製ブレードで取り除いた。

【0059】

次に、スペーサーの外側にバイトンゴムからなるオーリングを配置し、第 1 基板を、誘電体がスペーサーと対向するようにスペーサー上に載置し、第 1 及び第 2 基板の角をボルトとナットにより固定し、表示素子を作成した。

(実施例 4)

実施例 2 と同様に、第 1 基板、第 2 基板、及びスペーサーを形成した後、実施例 1 で使用した混合粒子をスペーサーの開口部に  $6.7 \text{ mg/cm}^2$  の割合でスクリーンを通して振るい落とし、スペーサーの上面に付着した粒子をシリコーンゴム製ブレードで取り除いた。

【0060】

次に、スペーサー上にバイトンゴムからなるオーリングを配置し、第 1 基板を、誘電体がオーリングと対向するようにオーリング上に載置し、第 1 及び第 2 基板の角をボルトとナットにより固定し、表示素子を作成した。

(比較例 1)

第 1 基板とスペーサー間を樹脂で封止せず、かつ第 1 及び第 2 基板をクランプで固定した以外は実施例 1 と同様に表示素子を作成した。

(評価)

各実施例及び比較例について、表示素子を 6 つずつ準備し、これを 2 つずつ 3 つのグループに分けた。各表示素子の電極を駆動装置に接続し、各表示素子に電圧を印加して初期化し、第 1 粒子及び第 2 粒子の平均帯電量をチャージ・スペクトログラフ法で測定したところ、それぞれ  $-16 \text{ fC}$ 、 $+16 \text{ fC}$  であった。次いで、各グループの一方の表示素子については、第 1 基板側の全面が黒になるように電極に電圧を印加し、各グループの他方の表示素子については、第 1 基板側

の全面が白になるように電極に電圧を印加した。電圧の印加を停止した後も、第 1 基板側の全面は黒又は白のままであった。この状態で第 1 基板側の画像の光学濃度を濃度計 (X-Rite 社製、X-Rite 404 A) で測定した。次に、1 番目のグループの表示素子を乾燥環境 (25℃、30%RH) 下で、2 番目のグループの表示素子を通常環境 (25℃、50%RH) 下で、3 番目のグループの表示素子を多湿環境 (25℃、80%RH) 下で、1 週間放置した後、前記と同様に各グループの一方に黒画像、他方に白画像を表示させ、その光学濃度を測定した。このような、放置、1 週間毎の駆動及び光学濃度の測定を 7 週間繰り返した。その結果を図 9 から 14 に示す。

## 【0061】

図 9、10 より、乾燥環境における実施例 1～4 の表示素子の性能は、多少ばらつきはあるものの、安定していることがわかる。一方、比較例 1 では、時間の経過と共に徐々に黒画像の光学濃度が低下し、反対に白画像の光学濃度は上昇しており、外部環境の影響を受けてコントラストが低下しているのがわかる。

## 【0062】

図 11、12 からわかるように、通常環境における実施例 1～4 及び比較例 1 の表示素子の性能は安定であった。

## 【0063】

図 13、14 より多湿環境における実施例 1～4 の表示素子の性能は、多少ばらつきはあるものの、比較的安定していることがわかる。一方、比較例 1 は湿度の影響を受け、1 週目から急激に黒画像の光学濃度が低下し、白画像の光学濃度が上昇していることがわかる。

## (実施例 5)

ドライレジストフィルムを日本合成化学工業製の ALPHO NEF150 (感光層 50  $\mu$ m) に変えた以外は実施例 1 と同様に、表示素子を作成し、評価したところ、実施例 1 と同様の結果を得た。

## 【0064】

## 【発明の効果】

本発明の表示素子は、一対の基板とスペーサとの間に形成された内部空間が密

閉されているため、外部湿度に依らず基板内の湿度を一定に保つことが可能となり、安定した表示特性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る表示素子の断面図である。

【図 2】図 1 の表示素子の正面図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施の形態に係る表示素子の断面図である。

【図 4】図 3 の表示素子の正面図である。

【図 5】本発明の第 3 の実施の形態に係る表示素子の断面図である。

【図 6】図 5 の表示素子の正面図である。

【図 7】本発明の第 4 の実施の形態に係る表示素子の断面図である。

【図 8】図 7 の表示素子の正面図である。

【図 9】表示素子を乾燥環境下で放置したときの、黒画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

【図 1 0】表示素子を乾燥環境下で放置したときの、白画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

【図 1 1】表示素子を通常環境下で放置したときの、黒画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

【図 1 2】表示素子を通常環境下で放置したときの、白画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

【図 1 3】表示素子を多湿環境下で放置したときの、黒画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

【図 1 4】表示素子を多湿環境下で放置したときの、白画像の光学濃度と放置時間との関係を示すグラフである。

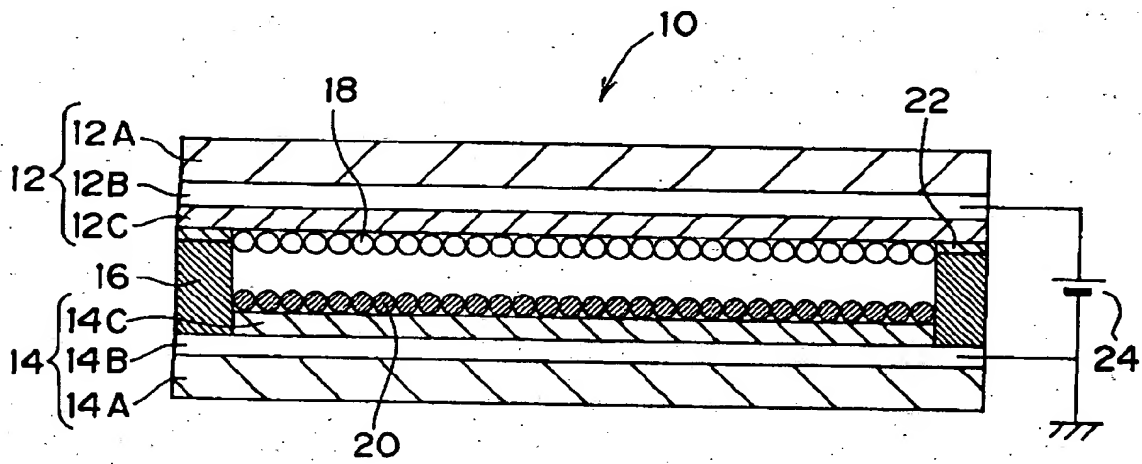
【符号の説明】

- 1 0      表示素子
- 1 2      基板
- 1 4      基板
- 1 6      スペース
- 1 8      第 1 の粒子

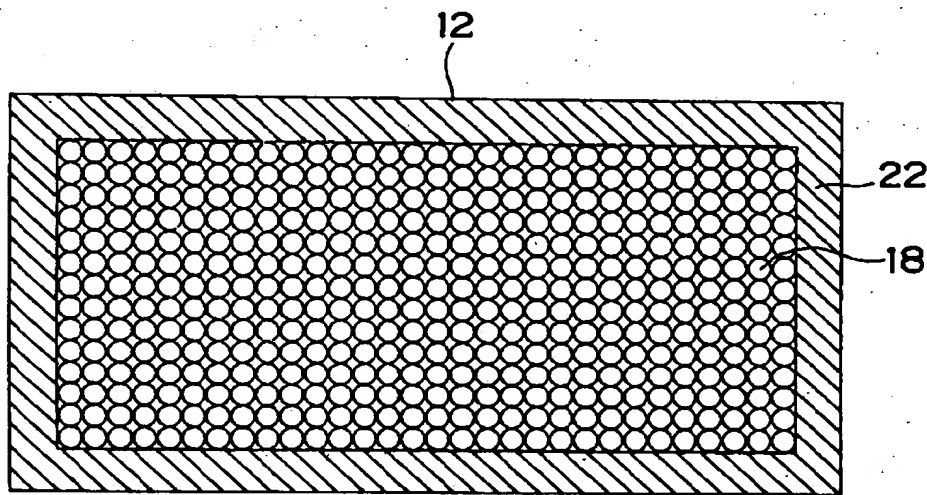
- 2 0 第 2 の 粒 子
- 2 2 樹 脂
- 3 0 表 示 素 子
- 3 2 ス ペ ー サ ー
- 3 4 樹 脂
- 4 0 表 示 素 子
- 4 2 リ ン グ 状 弾 性 部 材
- 4 4 ボ ル ト
- 4 6 ナ ッ ト
- 5 0 表 示 素 子
- 5 2 リ ン グ 状 弾 性 部 材

【書類名】 図面

【図 1】

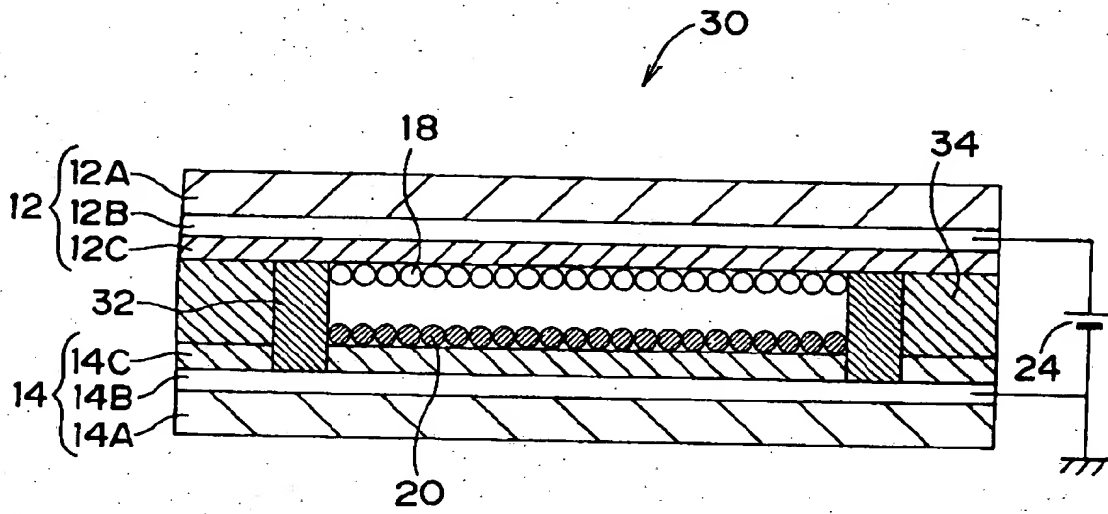


【図 2】

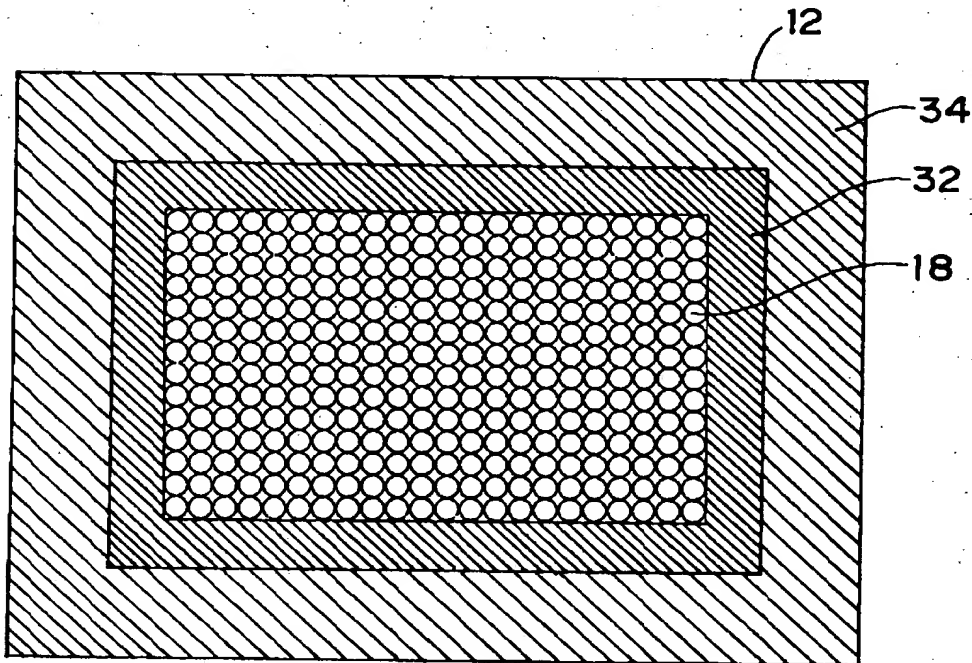




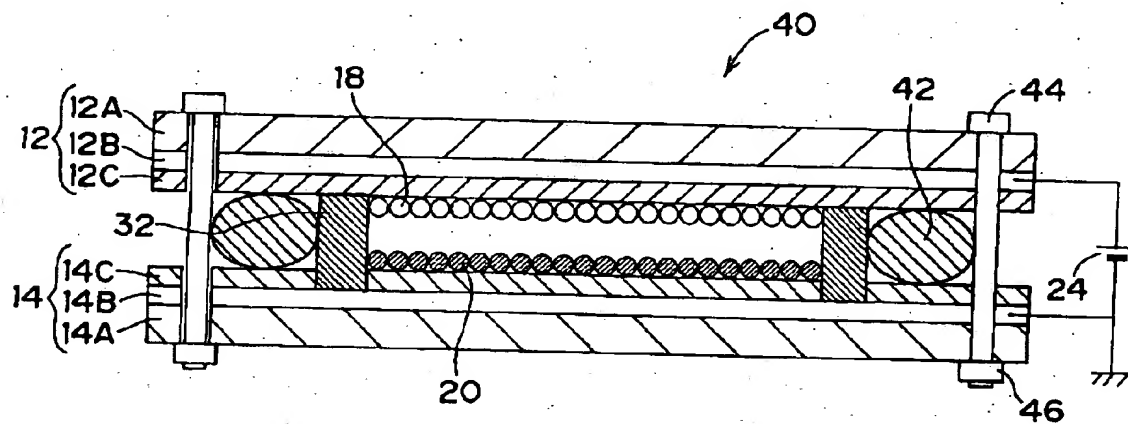
【図 3】



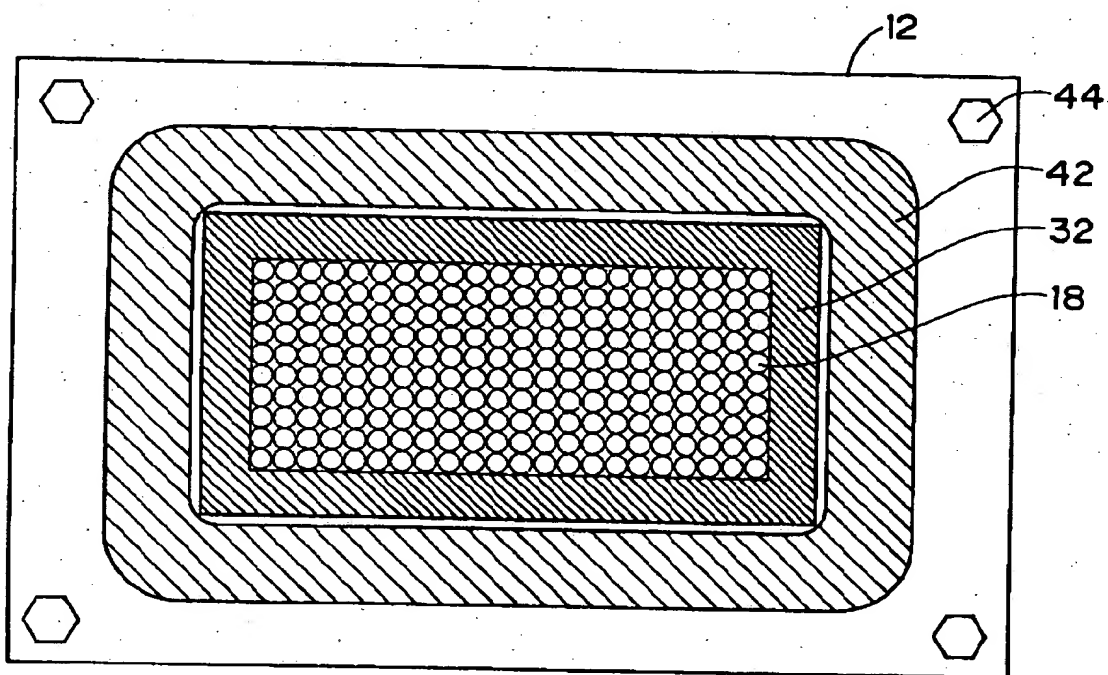
【図 4】



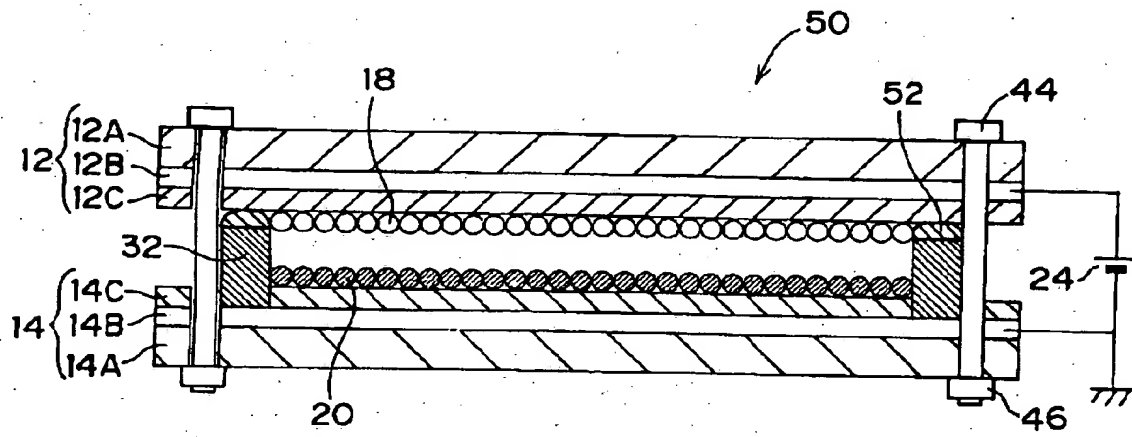
【図 5】



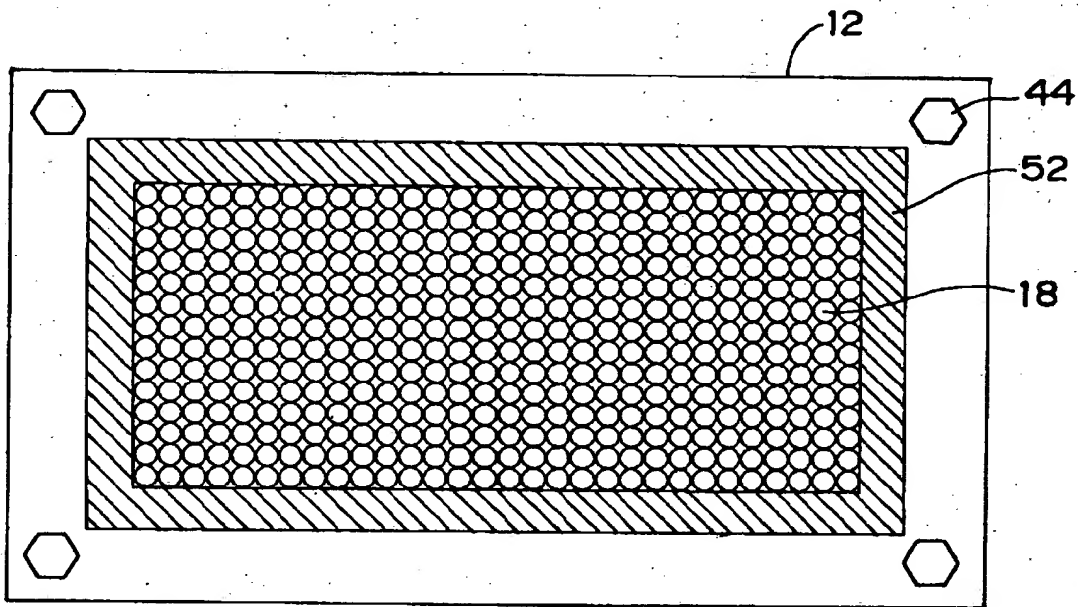
【図 6】



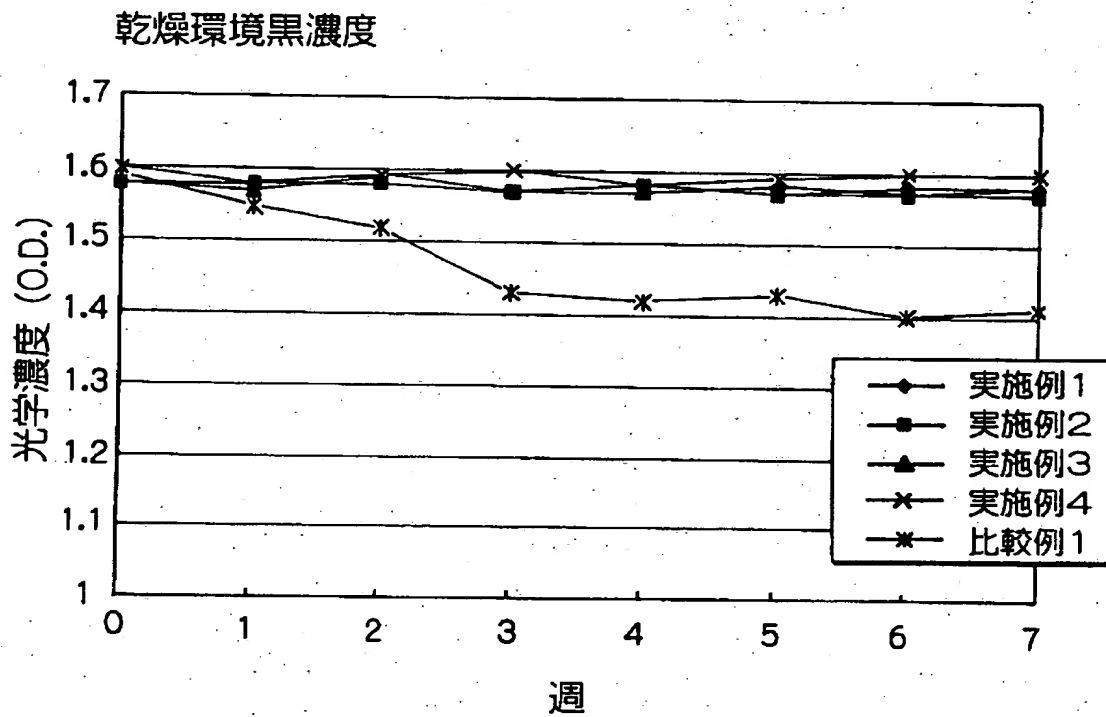
【図 7】



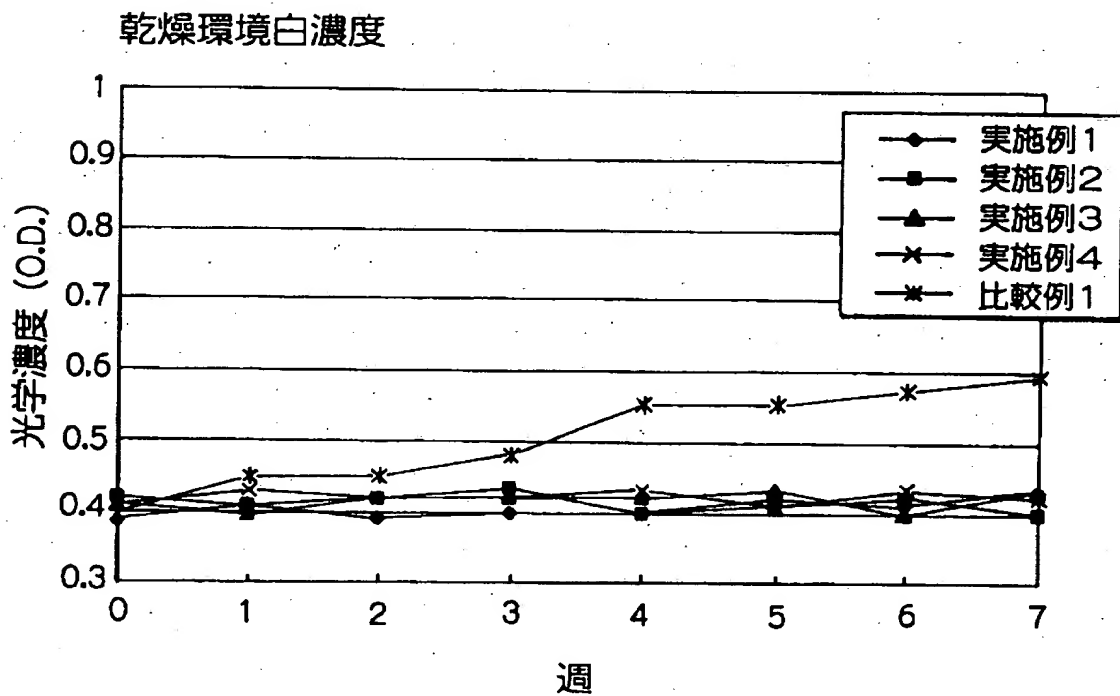
【図 8】



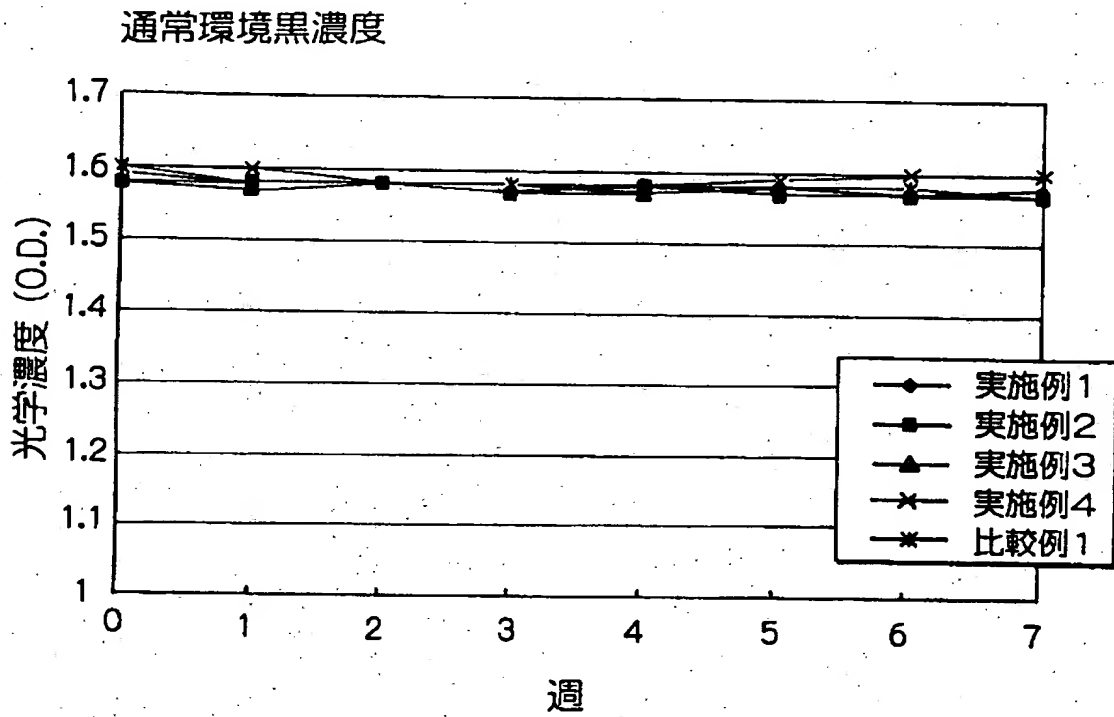
【圖9】



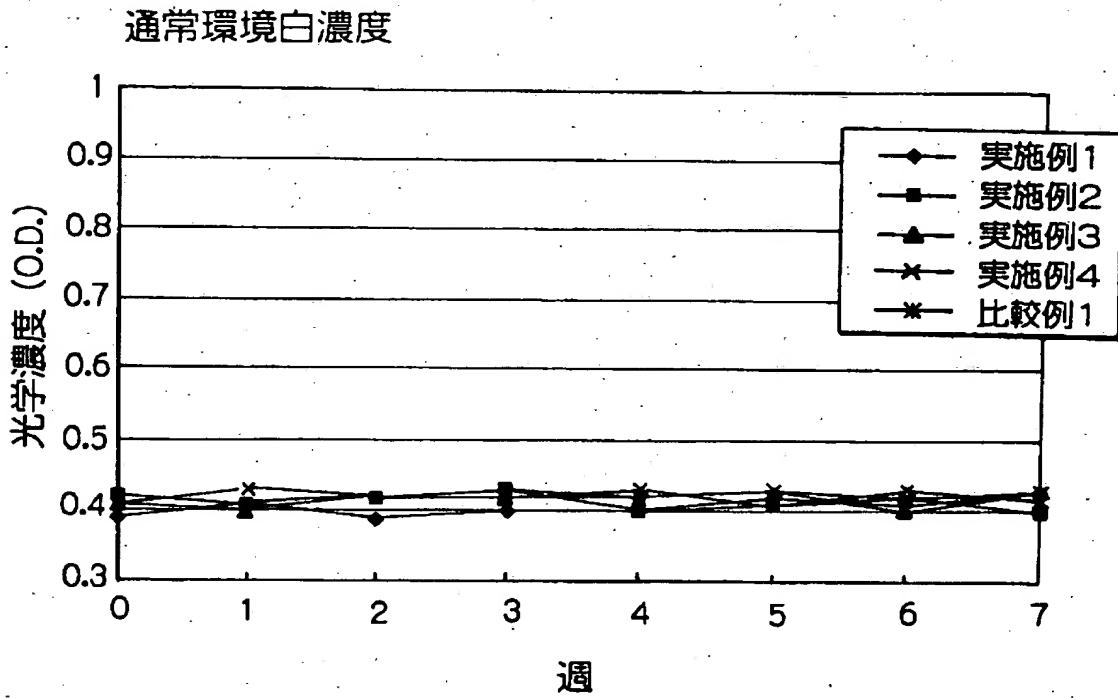
【圖10】



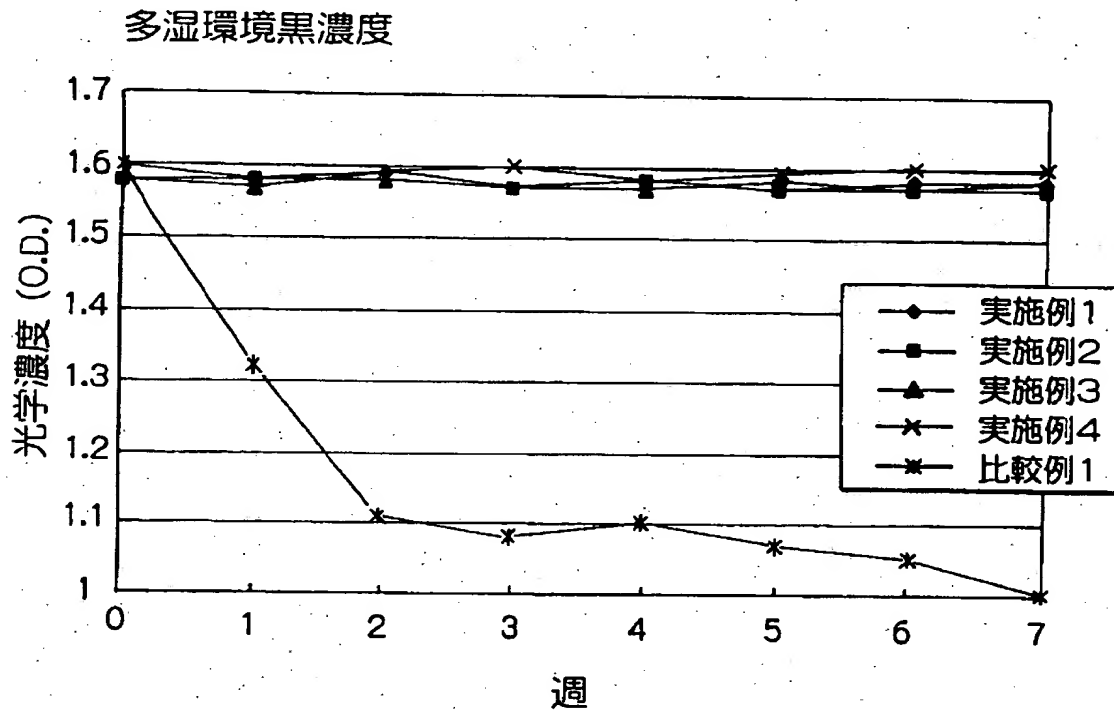
【图 1 1】



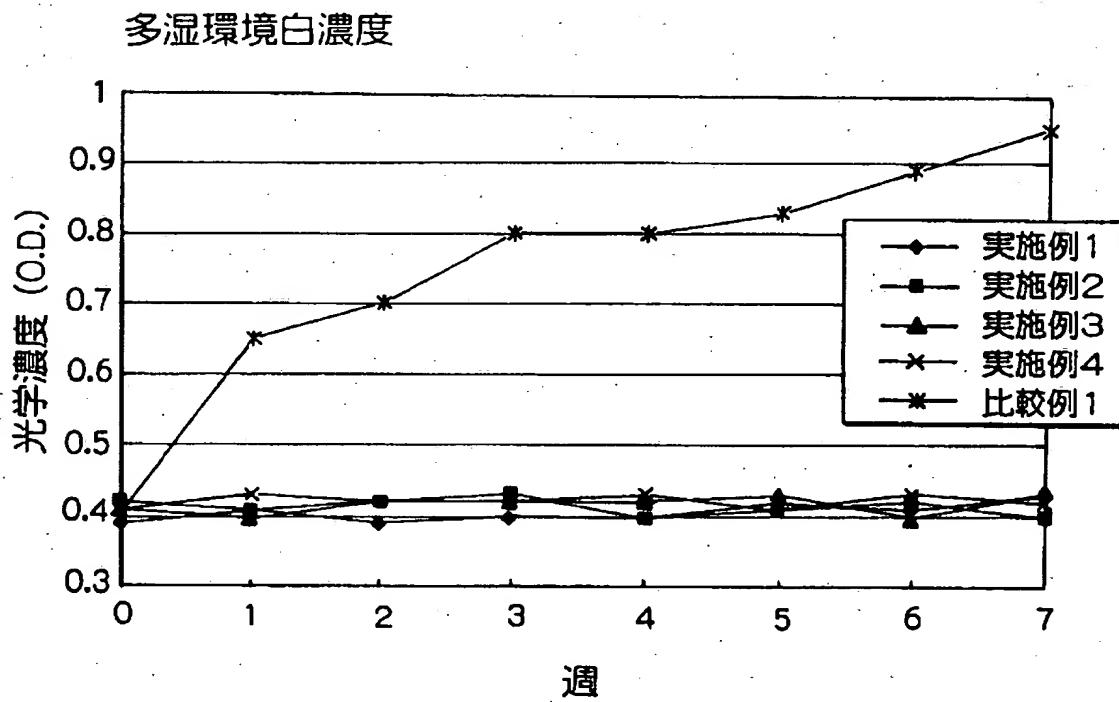
【图 1 2】



【圖13】



【圖14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定した表示特性を提供する。

【解決手段】 表示素子 1 0 は、対向して配置された一対の基板 1 2、1 4 と、基板 1 4 上に形成されたスペーサー 1 6 と、スペーサー 1 6 の基板 1 2 側の端部を基板 1 2 に固定する樹脂 2 2 と、基板 1 2、1 4 とスペーサー 1 6 との間の内部空間に封入された色及び電気特性の異なる第 1 及び第 2 の粒子 1 8、2 0 とを備える。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号

氏 名 富士ゼロックス株式会社